

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

57454-037

Kawada, et al.

March 13, 2001

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出願年月日 2000年7月13日
Date of Application:

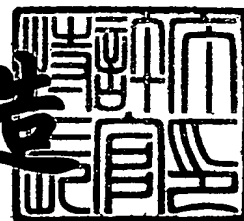
出願番号 PCT/JP00/04709
Application Number:

出願人 アルバック成膜株式会社
Applicant (s): 三菱電機株式会社
川田 前
恵 昭彦
吉岡 信行
前床 和行

2001年 1月 19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証平 13-500006

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年07月13日 (13. 07. 2000) 木曜日 13時03分09秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	900342
I	発明の名称	位相シフト膜およびその製造方法
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	アルバック成膜株式会社
II-4en	Name	ULVAC COATING CORPORATION
II-5ja	あて名:	368-0056 日本国 埼玉県 秩父市 大字寺尾2804番地
II-5en	Address:	2804, Oaza Terao Chichibu-shi, Saitama 368-0056 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
III-1-4ja	名称	三菱電機株式会社
III-1-4en	Name	MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA
III-1-5ja	あて名:	100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号
III-1-5en	Address:	2-3, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年07月13日（13. 07. 2000）木曜日 13時03分09秒

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 川田 前 KAWADA, Susumu 368-0056 日本国 埼玉県 秩父市 大字寺尾 2804 番地 アルバック成膜株式会社内 c/o ULVAC COATING CORPORATION 2804, Oaza Terao Chichibu-shi, Saitama 368-0056 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 恵 昭彦 ISAO, Akihiko 368-0056 日本国 埼玉県 秩父市 大字寺尾 2804 番地 アルバック成膜株式会社内 c/o ULVAC COATING CORPORATION 2804, Oaza Terao Chichibu-shi, Saitama 368-0056 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	
III-3-4en	Name (LAST, First)	
III-3-5ja	あて名:	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP
III-4	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 吉岡 信行 YOSHIOKA, Nobuyuki 100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 c/o MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA 2-3, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-4-1	この欄に記載した者は	
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja	氏名(姓名)	
III-4-4en	Name (LAST, First)	
III-4-5ja	あて名:	
III-4-5en	Address:	
III-4-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-4-7	住所(国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年07月13日（13.07.2000）木曜日 13時03分09秒

III-5 III-5-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-5-4ja III-5-4en III-5-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	前床 和行 MAETOKO, Kazuyuki 100-8310 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
III-5-5en	Address:	c/o MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA 2-3, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
III-5-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-5-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	深見 久郎 FUKAMI, Hisao 530-0054 日本国 大阪府 大阪市 北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル
IV-1-2en	Address:	Sumitomo Bank Minamimori-machi Bldg. 1-29, Minamimori-machi 2-chome, Kita-ku Osaka-shi, Osaka 530-0054 Japan
IV-1-3	電話番号	06-6361-2021
IV-1-4	ファクシミリ番号	06-6361-1731
IV-1-5	電子メール	fukami@ma.kcom.ne.jp
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja IV-2-1en	氏名 Name(s)	森田 俊雄; 伊藤 英彦 MORITA, Toshio; ITOH, Hidehiko
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	---
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	DE KR US

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年07月13日 (13. 07. 2000) 木曜日 13時03分09秒

900342

V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	1999年07月14日 (14. 07. 1999)	
VI-1-2	先の出願番号	特願平11-199941	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	28	-
VIII-3	請求の範囲	8	-
VIII-4	要約	1	900342. txt
VIII-5	図面	10	-
VIII-7	合計	52	
VIII-8	添付書類 手数料計算用紙	添付 ✓	添付された電子データ -
VIII-10	包括委任状の写し	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1	
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	深見 久郎	
IX-2	提出者の記名押印		
IX-2-1	氏名(姓名)	森田 俊雄	
IX-3	提出者の記名押印		
IX-3-1	氏名(姓名)	伊藤 英彦	

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	

特許協力条約に基づく国際出願願書

900342

原本（出願用） - 印刷日時 2000年07月13日（13. 07. 2000）木曜日 13時03分09秒

10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

明細書

位相シフト膜およびその製造方法

5 技術分野

この発明は、位相シフトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型の位相シフトマスクの構造およびその製造方法に関するものである。

背景技術

- 10 半導体集積回路における高集積化および微細化には目ざましいものがある。それに伴い、半導体基板（以下、単にウェハと称す）上に形成される回路パターンの微細化も急速に進んできている。

- 中でも、フォトリソグラフィ技術が、パターン形成における基本技術として広く認識されるところである。よって、今日までに種々の開発、改良がなされてき
15 ている。しかし、パターンの微細化は止まるところを知らず、パターンの解像度向上への要求もさらに強いものとなってきている。

- そこで近年、これらの要求を満足させる技術として、位相シフトマスクによる位相シフト露光法が提案されており、この位相シフトマスクに関連する技術として、特願平5-285327号公報に開示される「位相シフトマスクおよびその
20 製造方法ならびにその位相シフトマスクを用いた露光方法」（以下、背景技術1と称す。）、特開平8-74031号公報に開示される「位相シフトフォトマスクブランク製造方法、位相シフトフォトマスクブランク、および位相シフトフォトマスク」（以下、背景技術2と称す。）、および特開平8-127870号公報に開示される「窒化チタン薄膜成膜方法」（以下、背景技術3と称す。）、
25 等が挙げられる。

背景技術1および2には、モリブデンシリサイド系のハーフトーン位相シフトマスクおよびその製造方法が具体的に開示されており、位相シフト膜の成膜方式は、直流マグネトロン放電を用いた反応性スパッタが採用されている。

また、背景技術1においては、供給ガスとしては、不活性ガスにAr、反応性

ガスに O_2 または(O_2+N_2)が用いられ、ガスの供給方式としては、混合ガス方式が採用されている。

また、背景技術2においては、供給ガスとしては、不活性ガスにAr、反応性ガスにNOが用いられ、ガスの供給方式としては、背景技術1と同様に、混合ガス方式が採用されている。

また、背景技術3には、直流マグネトロン放電による反応性の低圧スパッタ方法およびその装置が具体的に開示されており、この背景技術1の目的は、微細孔内部の良好な埋込特性を維持したまま、基板表面上の薄膜の膜厚分布が均一である窒化チタン薄膜成膜方法を提供することにある。

この目的を達成するために、背景技術3においては、いわゆるロングスロースパッタリング法（以下、LTS法と称する。）が採用され、 $Ar+N_2$ ガス雰囲気下、圧力を $1 \times 10^{-1} Pa$ ($7.5 \times 10^{-4} Torr$)以下に保ち、均一な窒化チタン薄膜分布を得るために、混合ガス組成を流量比で、 $1/8 \leq Ar/N_2 \leq 1/3$ としている。なお、ターゲットと基板との距離(T/S)は、140mm、170mm、200mmが選択されている。

しかしながら、上記背景技術1～3に示す技術に基づき、位相シフトマスク、特に位相シフト膜として用いられる薄膜を成膜した場合においても、十分な光学特性（特に、透過率）を有する薄膜を成膜することができない。

特に、背景技術1および2に基づき成膜された、モリブデンシリサイド系の位相シフト膜は、ArFレーザ露光波長(193nm)におけるハーフトーン位相シフトマスクの透過率が非常に小さいため、実用に供することができない。

また、KrFレーザ露光波長(248nm)におけるハーフトーン位相シフトマスクの透過率は、8%未満のものしか成膜できないため、実用上問題となることがあった。

したがって、この発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、ArFレーザまたはKrFレーザに適用可能なハーフトーン型の位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料を用いて提供することにある。また、この位相シフトマスクに関連して、その位相シフトマスクを得るための製造方法、さらに、位相シフト膜およびその製造方法、位相シフトマスク用ブランクスおよびその製

造方法、その位相シフトマスクを用いた露光方法、その位相シフトマスクを用いて製造される半導体装置、その位相シフトマスクの欠陥検査方法、その位相シフトマスクの欠陥修正方法を提供することも、さらなる目的とする。

この発明に基づけば、上述の目的に示すように、A r F レーザまたはK r F レーザに適用可能なハーフトーン位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料で作成できるようにすることにある。モリブデンシリサイド系の材料であれば、背景の技術 1 または 2 において用いられる装置と同一の製造プロセスと製造装置をそのまま活用することができるため、新規の大規模な設備投資を回避することができる。また、新しい、製造プロセス開発のための労力・時間・開発コストを節約することが可能になる。

具体的には、L T S 法、すなわち直流マグネトロン放電による反応性スパッタリング法によりモリブデンシリサイド系の薄膜を成膜し、この膜を位相シフト膜に適用することで優れた透過率を有する薄膜の成膜が可能となり、背景の技術に示すスパッタ方式では、不可能であったA r F レーザ露光用のハーフトーン型の位相シフトマスクの製造が可能になる。

発明の開示

この発明の主要な構成を詳述に述べると以下のようなになる。

L T S 法を用いたスパッタリング方式において、

- (i) 圧力は、 7.5×10^{-4} T o r r 以下、
- (ii) ターゲットと基板との距離（以下、T / S 間距離と称する。）が、1 0 0 mm 以上、好ましくは 4 0 0 mm 以上、
- (iii) 反応ガスと不活性ガスとの流量比が、 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ であり、好ましくは、反応ガスとして N_2O 、不活性ガスとして A r を用いる。

(iv) ガスの供給方式としては、背景の技術 1 ~ 3 と同様に、反応ガスと不活性ガスとを混合し、真空槽内に供給する混合ガス供給方式、および反応ガスを基板側に吹きつけ、不活性ガスをスパッタターゲット近傍に供給するガス分離方式のいずれも採用可能であるが、好ましくは、ガス分離方式の法が良好な結果を

得ることができる。

ここで、ガス分離方式を用い、T/S間距離を400mm以上とした理由を以下に示す。

まず、ガス分離方式が好ましい理由を以下に述べる。混合ガス供給方式は、どうしても反応性ガスがスパッタターゲット表面に到達し、ターゲットの表面を酸化させる作用を有する。モリブデンシリサイドのターゲットの表面に形成されるモリブデンシリサイド酸化膜、あるいは、モリブデンシリサイド酸化窒化膜は、電気的絶縁性を有するので、反応性ガスを所定の値以上供給すると、膜の基板への堆積速度が急激に低下し、成膜不能におちいる。

ハーフトーン型の位相シフト膜では、高い透過率が要求されるので、この反応性ガスの供給量の制約は、大変不都合な現象であり、この混合ガス供給方式では、LTS方式の長所を十分に活かすことができない。無論、背景の技術に比べれば、かなりの改良結果を得ることはできるが、さらなる改良が望まれる。

次に、T/S間距離を400mm以上とした理由を以下に示す。T/S間距離を400mm以上とし、ガス分離方式を採用することにより、基板とスパッタターゲットとが十分離れているため、基板に向けて供給した反応性ガスのうち、スパッタターゲットに到達する量は、少なくなり、混合ガス供給方式に見られる上述の問題は、回避される。

そのため、反応性ガス比率を高くすることが可能になり、基板にはよりモリブデンシリサイドの酸化窒化度の高い位相シフト膜が形成されるようになり、ArFレーザや、KrFレーザを用いた露光波長において、高い透過率を有する位相シフト膜を得ることが可能になる。

T/S間距離を400mm未満にすると、ガス分離の効果が十分でなくなり、基板に供給した反応性ガスの大部分がスパッタターゲットに到達し、好ましくない作用をおよぼすようになる。

スパッタターゲット表面のモリブデンシリサイド酸化窒化膜は、異常放電を引起し、薄膜欠陥の発生原因ともなるので、これを避けることは、低欠陥位相シフトマスクを得ることにも通じる。

図面の簡単な説明

図 1 は、L T S 法が採用されたスパッタリング装置の構成を示す模式図である。

図 2 は、A r F レーザにおける各サンプルの位相シフト膜を、その光学特性に基づき、プロットした図である。

5 図 3 は、K r F レーザにおける各サンプルの位相シフト膜を、その光学特性に基づき、プロットした図である。

図 4 は、この発明に基づいた実施の形態 2 における位相シフトマスクの断面構造図である。

10 図 5 A、5 B および 5 C は、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた場合のマスク上の電場およびウェハ上の電場を示す模式図である。

図 6 は、この発明に基づいた実施の形態 2 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

図 7 は、この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 2 製造工程を示す断面図である。

15 図 8 は、この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 3 製造工程を示す断面図である。

図 9 は、この発明に基づいた実施の形態 2 および 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 4 製造工程を示す断面図である。

20 図 10 は、この発明に基づいた実施の形態 3 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

図 11 は、この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 1 製造工程を示す断面図である。

図 12 は、この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 2 製造工程を示す断面図である。

25 図 13 は、この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 3 製造工程を示す断面図である。

図 14 は、この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造方法の第 4 製造工程を示す断面図である。

図 15 は、この発明に基づいた実施の形態 4 における位相シフトマスクの製造

方法の第5製造工程を示す断面図である。

図1.6 Aおよび1.6 Bは、この発明に基づいた実施の形態5における位相シフトマスク用ブランクスの断面図である。

図1.7 Aおよび1.7 Bは、この発明に基づいた実施の形態5における位相シフトマスク用ブランクスの製造方法を示す断面図である。

図1.8は、この発明に基づいた位相シフトマスクの欠陥修正方法を示す断面図である。

図1.9は、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法の状態を示す模式図である。

図2.0は、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法における焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

図2.1は、従来技術におけるフォトリソ法を用いた露光方法における焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

図2.2は、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法と従来技術における位相シフトマスクを用いた露光方法とのコーヒーレンシと焦点深度との関係を比較する図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明に基づいた各実施の形態について説明する。

(実施の形態1)

まず、図1を参照して、LTS法を用いて本発明に基づく位相シフト膜を形成するためのスパッタリング装置について説明する。

図1に示すスパッタリング装置は、LTS法が実現可能なスパッタリング装置1000の構成を示す概略図である。

このスパッタリング装置500は、低圧の真空槽3を備えている。真空槽3は、反応ガス導入口14a、不活性ガス導入口14b、および混合ガス導入口14cを有する。また、2つの真空排気口14d、および、真空排気口14eを有する。さらに、ターゲット電極5と、基板ホルダ7とを有する。

真空排気口14d、および、真空排気口14eには、図示していないが、真空

ポンプが接続されており、ターゲット電極5の裏面には、2重の同心円上に配置された磁石10を有するマグネットプレート9が設けられ、基板ホルダ7の裏面にはヒータ11が設けられている。膜の形成時には、ターゲットとして、モリブデンシリサイドを用いる。

5 (実施例1)

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例1として、具体的な成膜条件を下記に示す。

T/S距離：400mm

スパッタ電流：1.7A～3.2A

10 スパッタ電圧：530V～570V

スパッタ電力：1kW

基板温度：50℃～120℃

膜厚：740Å～3300Å

スパッタ時間：7min～12min（静止成膜）

15 28min～56min（回転成膜）

ガス分離方式：基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

20 上記条件の下、ガス流量比（%：Ar/N₂O）、ガス流量（sccm）、圧力（×10⁻⁴Torr）、堆積速度（Å/min）、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルであるTO1～TO9、TR3, 4, 6、TA1～TA4を、下記表1に示す。

表 1

成膜条件 T01～(実施の形態)

実施例 1

サンプル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 $\text{\AA}/\text{min}$	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備 考
	Ar	N ₂ O	Ar	N ₂ O					
T01	44.44	55.56	12	15	4.6	205	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm
T02	37.5	62.5	12	20	4.9	207			
T03	32.43	67.57	12	25	5.6	206.2			
T04	28.57	71.43	12	30	5.9	193.8			
T05	28.57	71.43	12	30	6.0	190.4			
T06	25.53	74.47	12	35	6.9	181.2			
T07	23.08	76.92	12	40	8.0	120			
T08	21.05	78.95	12	45	8.8	110.4			
T09	18.03	81.97	11	50	9.6	88.75			
TR3	32.43	67.57	12	25	5.3	439.8 ^{*1}	回転 成膜	ガス分離	
TR4	28.57	71.43	12	30	6.2	416.5 ^{*1}			
TR6	25.53	74.47	12	35	6.8	380.2 ^{*1}			
TA1	0	100	0	30	4.2	90.62	静止 成膜	ガス分離	
TA2	9.09	90.91	3	30	4.6	105.7			
TA3	50.82	49.18	31	30	10	210.8			
TA4	76.56	23.44	98	30	30	200			

*1 静止成膜換算値 ($=7.243 \times \text{回転成膜膜厚}$)

5 (実施例 2)

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例 2 として、具体的な成膜条件を下記に示す。

T/S 距離 : 400 mm

スパッタ電流 : 1.7 A ~ 3.2 A

10 スパッタ電圧 : 530 V ~ 570 V

スパッタ電力 : 1 kW

基板温度 : 50 °C ~ 120 °C

膜厚 : 740 Å ~ 3300 Å

スパッタ時間 : 7 min ~ 12 min (静止成膜)

15 混合ガス方式 : 反応ガスと不活性ガスとを混合して、真空槽内に供給する
上記条件の下、ガス流量比 (% : Ar/N₂O)、ガス流量 (sccm)、圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)、堆積速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)、成膜方式、ガス供給方式を

適宜選択し、成膜したサンプルであるTMX 1～TMX 3の結果を、下記表 2 に示す。

表 2

成膜条件 TMX1～(実施の形態)

実施例 2

TMX1	80	20	24	6	4.6	210	静止 成膜	混合 ガス 方式	
TMX2	70	30	21	9	4.6	215			
TMX3	65	35	19.5	10.5	4.6	220			

5

(実施例 3)

次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例 3 として、具体的な成膜条件を下記に示す。

T/S 距離：400 mm

10

スパッタ電流：1.92 A～2.13 A

スパッタ電圧：465 V～524 V

スパッタ電力：1 kW

基板温度：30℃～130℃

膜厚：830 Å～1300 Å

15

スパッタ時間：4 min～10 min (静止成膜)

ガス分離方式：基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

上記条件の下、ガス流量比 (% : Ar/N₂O)、ガス流量 (sccm)、圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)、堆積速度 (Å/min)、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルであるTS 1～TS 4, TS 6, TS 7の結果を、下記表 3 に示す。

20

表 3

成膜条件 TS1～(実施の形態)

実施例 3

サン プル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備 考
	Ar	N ₂ O	Ar	N ₂ O					
TS1	44.44	55.56	12	15	4.5	207.5	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm
TS2	37.5	62.5	12	20	4.8	222.6			
TS3	32.43	67.57	12	25	5.2	206.2			
TS4	28.57	71.43	12	30	6.0	200			
-	-	-	-	-	-	-			
TS6	25.53	74.47	12	35	6.8	208.3			
TS7	23.08	76.92	12	40	8.0	135.1			

(実施例 4)

- 5 次に、モリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜の実施例 4 として、具体的な成膜条件を下記に示す。なお、本実施例は、モリブデンシリサイド酸化窒化膜を、図 7 で説明したように、2 層構造としたものである。

T/S 距離 : 400 mm

スパッタ電流 : (上層) 1.91 A ~ 1.95 A

10 (下層) 2.05 A ~ 2.19 A

スパッタ電圧 : (上層) 515 V ~ 526 V

(下層) 454 V ~ 495 V

スパッタ電力 : (上層 : 下層) 1 kW

基板温度 : (上層 : 下層) 79 °C ~ 139 °C

15 全膜厚 : 900 Å ~ 1100 Å

スパッタ時間 : (上層) 1.5 min (静止成膜)

(下層) 3 min ~ 7 min (静止成膜)

ガス分離方式 : 基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

- 20 上記条件の下、ガス流量比 (% : Ar/N₂O)、ガス流量 (sccm)、圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)、堆積速度 (Å/min)、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルである TM1 ~ TM4 の結果を、下記表 4 に示す。

表 4

膜構成と成膜条件 TM1～(実施の形態)二層膜

実施例 4

サンプル	膜厚 Å	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 Å/min	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備 考
	全層 上層 下層									
	dror du dl	Ar	N ₂ O	Ar	N ₂ O					
TM1	971	—	—	—	—	—	—	静止 成膜	ガス分離	T/S400mm T/S: ターゲット 基板間距離
TU1	300	44.44	55.56	12	15	4.6	200			
TL4	671	28.57	71.43	12	30	7.5	236.8			
TM2	1117.8	—	—	—	—	—	—			
TU2	300	37.50	62.50	12	20	4.9	200			
TL7	817.8	23.08	76.92	12	40	7.9	169.2			
TM3	1117.8	—	—	—	—	—	—			
TU3	300	32.43	67.57	12	25	5.6	200			
TL7a	817.8	23.08	76.92	12	40	8.0	163.6			
TM4	1166.8	—	—	—	—	—	—			
TU3a	300	32.43	67.57	12	25	5.3	200			
TL8	866.8	21.05	78.95	12	45	8.8	123.8			

(実施例 5)

- 5 なお、参考までに、実施例 5 として背景の技術におけるモリブデンシリサイド酸化窒化膜の成膜条件を下記に示す。

T/S 距離：80 mm

ガス分離方式：基板に反応ガスを吹きつける

ターゲットには不活性ガスを供給する

- 10 上記条件の下、ガス流量比（%：Ar/N₂O）、ガス流量（sccm）、圧力（ $\times 10^{-4}$ Torr）、堆積速度（Å/min）、成膜方式、ガス供給方式を適宜選択し、成膜したサンプルである Q1-1～Q1-4、および、Q3-1～Q3-3 の結果を、下記表 5 に示す。

表 5

成膜条件 Q1-1～(背景技術)

サンプル	ガス流量比 %		ガス流量 SCCM		圧力 ($\times 10^{-4}$ Torr)	堆積 速度 $\text{\AA}/\text{min}$	成膜 方式	反応ガス 供給方式	備 考
	Ar	N ₂ O	Ar	N ₂ O					
Q1-1	92.00	8.00	230	20	60	683.4 ^{*1}	回転 成膜	分離	T/S80mm
Q1-2	88.46	11.54	230	30	60	735.2			
Q1-3	86.79	13.21	230	35	62	704.2			
Q1-4	85.18	14.81	230	40 ^{*2}	62	683			
Q3-1	91.95	8.05	120	10.5	70	40216	イン ライン 成膜	分離	T/S103mm
Q3-2	91.95	8.05	120	10.5	70	416.8			
Q3-3	89.55	10.45	120	40 ^{*3}	76	445.1			

*1 静止成膜換算値 (=17×回転成膜膜厚)

*2 45SCCM 以上 N₂O を供給するとスパッターターゲットが酸化するため
堆積速度が極端に低下する。*3 80SCCM 以上 N₂O を供給するとスパッターターゲットが酸化するため
堆積速度が極端に低下する。

次に、上記実施例 1～4 (表 1～4) に示した各サンプルの、ArF レーザ (193nm)、KrF レーザ (248nm)、および、i 線 (365nm) に対する光学特性を、下記表 6「ArF レーザ (193nm)」、下記表 7「KrF レーザ (248nm)」、および、下記表 8「i 線 (365nm)」に示す。なお、この各サンプルは、全て「成膜したまま (as deposition)」の状態のものである。

表 6

光学特性 T01～(実施の形態), 成膜したままの状態

サンプル	ArF レーザー (193nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
T01	2.450	0.8440	687.1	1.743	179.1	15.75	
T02	2.222	0.6180	807.8	3.310	179.6	25.72	
T03	2.226	0.5560	802.7	4.413	179.5	33.74	
T04	2.228	0.5328	800.4	5.02	179.4	36.08	
T05	2.278	0.5386	769.3	5.366	179.3	36.90	
T06	2.110	0.4727	882	5.476	179.5	37.47	
T07	1.933	0.3730	1045	6.744	179.7	43.42	
T08	1.815	0.3014	1194	8.34	179.8	60.82	
T09	1.759	0.2902	1282	7.795	179.8	65.89	
TR3	2.337	0.5955	737.6	4.491	179.3	35.58	
TR4	2.245	0.3612	782.9	12.80	178.8	36.15	
TR6	2.049	0.4559	933.0	5.252	179.6	36.10	
TA1	1.810	0.2657	1200	10.87	179.9	70.45	
TA2	1.827	0.2720	1176	10.77	179.9	63.7	
TA3	-	-	-	-	-	-	
TA4	1.985	0.6076	1002	1.623	180.0	23.67	
TMX1	2.194	6201	826.8	2.887	179.6	23.01	
TMX2	2.131	0.5641	870.5	3.370	179.7	25.7	
TMX3	2.00	0.4522	978.5	4.471	179.7	33.2	

表 7

光学特性 T01～, KrF 露光波長, 成膜したままの状態

サンプル	KrF レーザー (248nm)					検査波長 (365nm) 透過率 %	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°		
T01	2.262	0.8736	1016	0.895	179.1	6.74	
T02	2.171	0.5881	1082	3.259	179.5	15.91	
T03	2.110	0.4762	1134	5.380	179.4	20.79	
T04	2.030	0.4334	1220	5.798	179.5	20.68	
T05	2.046	0.4370	1201	5.889	179.4	20.66	
T06	1.934	0.3853	1342	9.248	179.6	22.30	
T07	1.824	0.3007	1517	8.632	179.8	30.44	
T08	1.754	0.2380	1655	11.96	179.8	51.62	
T09	1.812	0.2208	1536	15.57	180.0	60.50	
TR3	2.111	0.4841	1134	5.147	179.4	19.98	
TR4	1.990	0.4423	1269	4.944	179.5	19.10	
TR6	1.912	0.3780	1374	6.197	179.6	22.34	
TA1	1.800	0.1975	1558	18.27	180.1	62.70	
TA2	1.764	0.2141	1633	14.91	179.9	53.70	
TA3	2.213	0.5139	1123	4.442	179.4	19.90	
TA4	1.939	0.5181	1344	2.531	179.7	15.13	
TMX1	2.054	0.5997	1202.6	2.173	179.2	11.97	
TMX2	2.003	0.5312	1259	2.869	179.7	14.26	
TMX3	1.899	0.3943	1394.4	5.327	179.5	21.21	

表 8

光学特性 T01～, i・線露光波長, 成膜したままの状態

サンプル	i・線 (365nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
T01	2.452	0.6827	1289	3.654	178.8	3.65	
T02	2.261	0.4202	1465	9.652	178.6	9.65	
T03	2.167	0.3376	1578	13.20	179.0	13.20	
T04	2.098	0.3200	1677	13.24	179.3	13.24	
T05	2.104	0.3247	1668	12.99	179.3	12.99	
T06	2.000	0.2813	1839	14.38	179.8	14.38	
T07	1.854	0.1974	2149	20.10	180.2	20.10	
T08	1.791	0.0910	2313	42.06	180.6	10.57	
T09	1.733	0.0673	2494	48.87	180.3	48.87	
TR3	2.162	0.3488	1586	12.32	179.0	12.32	
TR4	2.063	0.3289	1732	11.86	179.4	11.86	
TR6	1.970	0.2766	1896	14.08	179.9	14.08	
TA1	1.706	0.0612	2589	50.73	180.1	50.73	
TA2	1.701	0.0875	2610	40.07	180.0	40.07	
TA3	2.182	0.3514	1559	12.49	178.9	12.45	
TA4	2.068	0.3638	1726	9.683	179.4	9.683	
TMX1	2.178	0.4549	1571.2	6.996	179.0	6.996	
TMX2	2.110	0.3980	1662.3	8.544	179.1	8.54	
TMX3	1.973	0.2840	1890.4	13.48	179.8	13.48	

- 次に、上記実施例 2 で成膜したサンプル TS1～TS4, TS6, TS7 の、
- 5 ArF レーザ (193nm)、KrF レーザ (248nm)、および、i 線 (365nm) に対する光学定数を、下記表 9 に示す。なお、このサンプルは、350℃、3hr の熱処理を施した焼鈍品である。

表 9

光学特性 TS1～, 各波長, 350℃, 3hr, 焼鈍品

サンプ ル	ArF レーザー		KrF レーザー		i・線		備考
	193nm		248nm		365nm		
	n	k	n	k	n	k	
TS1	2.429	0.9140	2.268	0.7835	2.362	0.6174	
TS2	2.260	0.5895	2.124	0.4703	2.153	0.3127	
TS3	2.300	0.5668	2.120	0.4461	2.141	0.3122	
TS4	1.909	0.4564	1.969	0.3643	2.001	0.2636	
TS6	1.892	0.3963	1.913	0.3120	1.852	0.2216	
TS7	1.722	0.2678	1.781	0.1976	1.714	0.0445	

次に、上記実施例4で成膜したサンプルTM1～TM4の、ArFレーザー（193nm）、および、検査波長（248nm、365nm）に対する光学特性を、下記表10に示す。なお、このサンプルは、350℃、3hrの熱処理を施した焼鈍品である。

5 表10

光学特性 TM1～, ArF レーザー, 350℃, 3hr, 焼鈍品

サンプル	ArF レーザー (193nm)		検査波長		備考
	透過率	位相差	248nm	365nm	
			透過率	透過率	
			%	%	
TM1	2.1	～175	7.48	22.68	
TM2	4.88	～176	13.81	33.44	
TM3	5.87	～180	16.99	36.70	
TM4	8.98	～177	18.36	42.44	

次に、上記背景の技術で成膜したサンプルQ1-1～Q1-4の、ArFレーザー（193nm）、および、検査波長（365nm）に対する光学特性を、下記表11に示す。なお、このサンプルは、成膜したままの状態である。また、サンプルQ3-1～Q3-3のデータは得ることができなかった。

10 表11

光学特性 Q1-1～, ArF 露光波長, 成膜したままの状態

サンプル	ArF レーザー (193nm)				検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差	
	n	k	Å	%	°	
Q1-1	2.278	0.6820	774.4	2.557	179.5	21.94
Q1-2	2.018	0.5476	966.2	2.696	179.8	30.63
Q1-3	1.979	0.4587	999.9	4.285	179.7	37.94
Q1-4	1.939	0.3962	1039	5.848	179.6	38.78
Q3-1	-	-	-	-	-	-
Q3-2	-	-	-	-	-	-
Q3-3	-	-	-	-	-	-

次に、上記背景の技術で成膜したサンプルQ1-1～Q1-4、および、Q3-1～Q3-3の、KrFレーザー（248nm）、および、検査波長（365nm）に対する光学特性を、下記表12に示す。なお、このサンプルは、成膜した

ままの状態である。

表 1 2

光学特性 Q1-1～, KrF 露光波長, 成膜したままの状態

サンプル	KrF レーザー (248nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
Q1-1	2.053	0.6701	1207.2	1.401	179.6	9.682	
Q1-2	1.960	0.4614	1310.4	3.998	179.6	20.30	
Q1-3	1.906	0.3683	1382.7	6.526	179.6	26.30	
Q1-4	1.847	0.3258	1477.2	7.584	179.7	26.60	
Q3-1	2.040	0.9166	1234	0.2776	179.3	3.146	
Q3-2	2.073	0.9062	1196	0.3496	179.3	3.421	
Q3-3	2.017	0.7308	1253	0.826	179.6	6.79	

5

次に、上記背景の技術で成膜したサンプル Q1-1～Q1-4、および、Q3-1～Q3-3 の、i 線 (365nm)、および、検査波長 (365nm) に対する光学特性を、下記表 1 3 に示す。なお、このサンプルは、成膜したままの状態である。

10

表 1 3

光学特性 Q1-1～, i 線露光波長, 成膜したままの状態

サンプル	i 線 (365nm)					検査波長 (365nm) 透過率	備考
	光学定数		膜厚 ds	透過率	位相差		
	n	k	Å	%	°	%	
Q1-1	2.213	0.5034	1529.9	5.724	179.1	5.724	
Q1-2	2.042	0.3066	1766.4	13.14	179.6	13.14	
Q1-3	1.971	0.2395	1892	18.04	180.0	18.04	
Q1-4	1.905	0.2271	2029.3	17.65	180.1	17.65	
Q3-1	2.321	0.7553	1421	1.953	179.1	1.953	
Q3-2	2.333	0.7576	1408	1.989	179.0	1.989	
Q3-3	2.209	0.5702	1541	3.941	179.3	3.941	

次に、上記成膜条件を示した表 1～表 1 2 の内容に基づき、モリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価を以下に示す。

15

(評価1)

上記実施例1で示した、反応ガスが分離状態で導入される場合のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

まず、光学定数 ($n - i \times k$) の n 値を横軸、 k 値を縦軸に示した図表に、表1、表6および表7に示すサンプルTO1~TO9、TR3, 4, 6、TA1~TA4の光学特性をプロットしたものを図2および図3に示す。なお、図2は、ArFレーザ (193 nm) に対するもの、図3KrFレーザ (248 nm) に対するものである。

表6、表7、図2および図3に示されるように、ArFレーザ (193 nm) に対しては、サンプルTO8、TR4、TA1、TA2、およびTA4において、透過率が8%以上の高い品質を有する位相シフト膜が得られている。

また、KrFレーザ (248 nm) に対しても、サンプルTO6~TO9、TA1~TA3において、透過率が8%以上の高い品質を有する位相シフト膜が得られている。

15 (評価2)

上記実施例2で示した、反応ガスが混合状態で導入される場合のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

評価1と同様に、光学定数 ($n - i \times k$) の n 値を横軸、 k 値を縦軸に示した図表に、表2、表6および表7に示すサンプルTMX1~TMX3の光学特性をプロットしたものを図2および図3に示す。なお、図2は、ArFレーザ (193 nm) に対するもの、図3はKrFレーザ (248 nm) に対するものである。

表6、表7、図2および図3に示されるように、反応ガスが混合状態で導入される場合は、評価1ほど高い品質を有する位相シフト膜を得ることはできないが、ArFレーザ (193 nm) に対しては、サンプルTMX3が透過率4.741%、KrFレーザ (248 nm) に対しては、サンプルTMX3が透過率5.327%と、比較的高い透過率の位相シフト膜の成膜が可能である。

(評価3)

上記、実施例3で示した、表3、表9に示すサンプルTS1~TS4、TS6、TS7に示されるモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価

について説明する。

表 9 に示すサンプル T S 1 ～ T S 4、T S 6、T S 7 は、2 層構造が採用され、上層には、吸収が高いが耐薬品性に優れた膜、下層には、吸収が小さいが耐薬品性は劣る膜が成膜されている。2 層構造とすることで、検査波長（3 6 5 n m）で透過率が約 4 0 % 未満になるように設計されている。この原理は、背景の技術 2 と同じである。

表 3 に示す 2 層膜の各層についての成膜条件は、表 3 に示す成膜条件のいずれかを採用している。その対応関係は、表 3 に示す N₂O ガス流量と表 4 の上層や下層の N₂O ガス流量が同じになるならば、その他の成膜条件も同じであることを意味している。

（評価 4）

上記、実施例 4 で示した、表 4、表 1 0 に示すサンプル T M 1 ～ T M 4、および表 9 に示すサンプル T S 1 ～ T S 6、T S 7 に示されるモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜の評価について説明する。

表 9 に示すサンプル T S 1 ～ T S 6、T S 7 の n 値、k 値は、表 1 0 の特性を保証する光学特性を有している。表 1 0 は表 4 の膜構成と成膜条件とによって形成した 2 層について、3 5 0 °C、3 h r の焼鈍処理を施したサンプル T M 1 ～ T M 4 の光学特性を A r F レーザ露光用フォトマスク用のハーフトーン位相シフトマスク用 blanks として適用可能かどうかを見るために評価したものである。

表 1 0 に見られるように A r F 露光波長における位相差 1 7 5 ° ～ 1 8 0 ° であって、透過率が 2 % ～ 9 % のものが得られており、欠陥検査波長 3 6 5 n m においても、透過率 4 2 . 5 % 未満であるため、十分実用に供せるものであることを示している。

（実施の形態 2）

次に、上記位相シフト膜を備える位相シフトマスクおよびその製造方法について、以下説明する。まず、図 4 を参照して、この実施の形態 2 におけるハーフトーン型の位相シフトマスクの構造について説明する。このハーフトーン型の位相シフトマスク 2 0 0 は、露光光を透過する石英からなる透明基板 1 と、この透明基板 1 の主表面上に形成された位相シフトパターン 3 0 とを備えている。この位

相シフトパターン30は、透明基板1が露出する第1光透過部10と、透過する露光光の位相と透過率とが、第1光透過部10を透過する露光光の位相に対して略180°変換し、かつ、必要な透過率（例えば、1%～40%）を有し、単一の材料からなる第2光透過部4とから構成されている。

- 5 次に、図5A、5B、5Cを参照して、上記構造よりなる位相シフトマスク200を通過する露光光のマスク上の電場およびウェハ上の光強度について説明する。

図5Aを参照して、上述した位相シフトマスク200の断面図である。図5Bを参照して、マスク上の電場は、露光パターンのエッジで位相が反転しているために、露光パターンのエッジ部での電場が必ず0となる。よって、図5Cを参照して、露光パターンの光透過部10と位相シフト部4とのウェハ上における電場の差が十分となり高い解像度を得ることが可能となる。

次に、位相シフトマスク200の製造方法について、位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化窒化膜を用いた場合について説明する。

- 15 図6～図9は、図3に示す位相シフトマスク200の断面に従った製造工程を示す断面構造図である。

まず、図6を参照して、透明基板1の上に、LTS法を用いて、モリブデンシリサイド酸化窒化膜よりなる位相シフト膜4を形成する。ここで、上記表1のサンプルT03と同じ成膜条件で、単層のモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる位相シフト膜4を、膜厚約1134Å成膜する。この場合、248nmの波長で、位相シフト量約180°の位相シフトマスク用ブランクスを得ることができた。このように、透明基板1の上に位相シフト膜4が形成されたものを位相シフトマスク用ブランクスと呼ぶ。

- 25 その後、この位相シフト膜4の透過率を安定させるために、クリーンオープンなどを用いて200℃以上の加熱処理を行なう。

これにより、従来位相シフト膜の成膜のレジスト塗布プロセスなどの加熱処理（約180℃）による透過率の変動（0.5～1.0%）を防止することができる。

次に、この位相シフト膜4の上に、電子ビーム用レジスト膜5（日本ゼオン

製：ZEP-810S（登録商標））などを膜厚約5000Å形成する。その後、モリブデンシリサイド酸化窒化膜は導電性を有しないため、電子ビームによる露光時の帯電を防止するために、帯電防止膜6（昭和電工製 エスペーサ100（登録商標））などを約100Å形成する。

- 5 次に、図7を参照して、電子ビーム用レジスト膜5に、電子ビームを露光し帯電防止膜6を水洗で除去する。その後、レジスト膜5を現像することにより、所定のレジストパターンを有するレジスト膜5を形成する。

次に、図8を参照して、上記レジスト膜5をマスクとして、位相シフト膜4のエッチングを行なう。このときのエッチング装置は、平行平板型のRFイオンエッチング装置を用い、電極基板間距離を60mm、作動圧力0.3Torr、反応ガスCF₄+O₂を用いてそれぞれの流量を約95sccmおよび約5sccmにより、エッチング時間約11分によりエッチングを行なう。

次に、図9を参照して、レジスト膜5を除去する。以上により、この実施の形態2における位相シフトマスクが完成する。

- 15 （実施の形態3）

次に、上記表4に示すサンプルTM3と同一成膜条件でArFレーザ露光用ハーフトーン位相シフトマスクブランクスを作成した場合について説明する。

図10を参照して、表4のTM3の成膜条件で番号6025石英基板上に、膜厚約818Åのモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる下層位相シフト膜4Lを形成する。

その後、この下層位相シフト膜4Lの上に、膜厚約300Åのモリブデンシリサイド酸化窒化膜からなる上層位相シフト膜4U形成する。この下層位相シフト膜4Lおよび上層位相シフト膜4Uにより位相シフト膜4を構成する。

- 25 次に、この2層構造からなる位相シフト膜4に対して、大気中で350℃、3hrの焼鈍処理を行い、位相シフトマスクブランクスを完成させる。

このようにして得られた位相シフトマスクブランクの光学特性は、表10のサンプルTM3に対応して、193nmの波長で、透過率約6%、位相差約180℃であった。

位相差の評価は、レーザテック社製のArF波長用位相差計と、光学定数から

の計算によって行なった。欠陥検査波長 365 nm における透過率は、36% であった。

5 得られた ArF レーザ露光用ハーフトーン位相シフトマスクブランクスを用いて、上述した実施の形態 1 と同様のステップにより、位相シフト膜 4 に所定のパターンが形成される。また、位相シフト膜の評価は、上記（評価 3）と同じ評価が得られる。

なお、上記実施の形態 1～3 においては、T/S 間距離が 400 mm の場合について説明しているが、適用分野によっては、100 mm～600 mm の範囲で適用可能である。

10 また、上記実施の形態 1～3 においては、反応ガスとして N_2O を使用しているが、NO、 N_2+O_2 、または、これらの混合ガスを使用することも可能である。また、不活性ガスとして Ar を使用しているが、その他の不活性ガス（周期律表 0 族の属するガス）He、Ne、Kr 等を用いることも可能である。

15 また、上記各実施の形態においては、LTS 法をモリブデンシリサイド系ハーフトーン位相シフト膜に適用したが、他のハーフトーン位相シフト膜の材料として、 $CrFx$ などの金属フッ化物、 $ZrSiO_x$ などの金属シリサイド酸化物、 $ZrSiO_xNy$ などの金属シリサイド酸窒化物が挙げられる。

（実施の形態 4）

20 次に、この発明に基づいた実施の形態 4 について説明する。この実施の形態 3 は、位相シフトマスクの製造工程において、位相シフト膜の上に電子ビームまたはレーザ光による露光時の帯電防止のための金属膜を形成するようにしたものである。

以下、図 11～図 15 を参照して、位相シフト膜製造工程について説明する。図 11～図 15 は、図 1 に示す位相シフトマスクの断面構造に対応する断面構造図である。

25 まず、図 11 を参照して、透明基板 1 の上に、実施の形態 1 または実施の形態 2 と同様にモリブデンシリサイドの酸化窒化膜からなる位相シフト膜 4 を形成する。

その後、この位相シフト膜 4 の上に、膜厚約 100～500 Å 程度の帯電防止

膜 6 を形成する。この帯電防止膜 6 の膜質としては、位相シフト膜の膜質が、M o 系であるのでモリブデン膜を形成する。これは、上述した方法によって形成される、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる位相シフト膜 4 が導電性を有しないためである。その後、この帯電防止膜 6 の上に、電子線用レジスト膜 5 膜厚約 5 0 0 0 Å 形成する。

次に、図 1 2 を参照して、電子ビーム用レジスト膜 5 の所定の箇所に、電子ビームを露光して、現像することにより、所望のレジストパターンを有するレジスト膜 5 を形成する。

次に、図 1 3 を参照して、帯電防止膜 6 が M o 系の場合は電子ビーム用レジスト膜 5 をマスクとして、帯電防止膜 6 および位相シフト膜 4 を C F 4 + O 2 ガスを用いて、ドライエッチングにより連続的にエッチングする。

次に、図 1 4 を参照して、O 2 プラズマ等を用いて、レジスト膜 5 を除去する。その後、図 1 5 を参照して、エッチング液（硝酸第 2 セリウムアンモニウム／過塩素酸混合液）等を用いて、帯電防止膜 6 をエッチングし除去する。

これにより、位相シフトマスクが完成する。

なお、上記位相シフトマスクのエッチングにおいて、位相シフトマスクが M o S i 系の場合は、モリブデン膜からなる帯電防止膜を形成しているが、これに限られることなく、位相シフトマスクが C r 系に対し、帯電防止膜として M o S i 膜を用いてもかまわないし、また、M o 系の位相シフト膜に対して、C r 系の帯電防止膜を用いるようにしても同様の作用効果を得ることができる。

以上説明したように、位相シフトマスクの製造工程時に、モリブデン膜を設けることにより、電子線露光時の帯電防止を図ることが可能となり、また光学式位置検出器の光反射膜としての役目をも果たすことが可能となる。

なお、本実施の形態においては、帯電防止膜としてモリブデン膜を用いたが、同様の効果が得られる金属膜、たとえば W、T a、T i、S i、A l などやそれらの合金からなる膜でもかまわない。

（実施の形態 5）

上記実施の形態に用いられる位相シフトマスク用ブランクスの構造について、実施の形態 5 として、以下図を参照しながら説明する。

上記実施の形態に用いられる位相シフトマスク用ブランクスの構造は、図 1 6 A および 1 6 B に示す 2 種類の構造が挙げられる。図 1 6 A に示す構造は、透明基板 1 の上に位相シフト膜 4 が形成されたものであり、図 1 6 B に示す構造は、透明基板 1 の上に位相シフト膜 4 が形成され、さらに、この位相シフト膜 4 の上に、金属膜 6 が形成されているものである。

これらの位相シフトマスク用ブランクスを用いて、位相シフトマスクを作成する場合、レジスト膜 4 を露光する描画装置によっては、その作成手順が異なる。たとえば、(1) 電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合、(2) レーザを使用してレジスト膜を露光する場合は、作成手順が異なる

(1) 電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合

まず、電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合について、図 1 7 A および 1 7 B を参照して説明する。

電子ビームを使用してレジスト膜を露光する場合、加速電圧が 1 0 k e V と 2 0 k e V 以上の場合とでも、作成手順が異なる。

(i) 1 0 k e V の場合

図 1 7 A に示すように、透明基板 1 の上に、位相シフト膜 4 が形成され、この位相シフト膜 4 の上にレジスト膜 5 が形成され、このレジスト膜 5 の上に導電性高分子からなる帯電防止膜 6 が形成される。

次に、電子ビームにより、レジスト膜 5 の露光が行なわれる。その後、水洗により、帯電防止膜 6 が除去される。

次に、レジスト膜 5 が現像される。その後、位相シフト膜のエッチングが行なわれる。その後、レジスト膜が除去される。

または、図 1 7 B に示すように、透明基板 1 の上に、位相シフト膜 4 が形成され、この位相シフト膜 4 の上に金属膜 6 b が形成され、この金属膜 6 b の上にレジスト膜 5 が形成され、このレジスト膜 5 の上に導電性高分子からなる帯電防止膜 6 a が形成される。

次に、電子ビームにより、レジスト膜 5 の露光が行なわれる。その後、水洗により、帯電防止膜 6 が除去される。

次に、レジスト膜 5 が現像される。その後、金属膜 6 b のエッチングが行なわ

れる。

次に、位相シフト膜のエッチングが行なわれる。その後、レジスト膜が除去される。その後、金属膜が除去される。

または、図 1 7 B に示す場合において、レジスト膜が除去された後に、発展的製造方法として、以下の製造方法を採用することもできる。

レジスト膜が除去された後に、レジスト膜を形成する。その後、このレジスト膜の上に、導電膜を形成する。

次に、電子ビームにより、レジスト膜を露光する（基板の露光時に、光を透過させたくない部分にレジストを残す）。

次に、水洗で、帯電防止膜を除去する。その後、レジスト膜を現像する。その後、金属膜のエッチングを行なう。その後、レジスト膜の除去を行なう。

（ii）20 keV 以上の場合

図 1 7 A に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合、上記 10 keV の場合同様の手順により、位相シフトマスクが形成される。

また、図 1 7 B に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、金属膜 6 b が帯電防止膜として機能するため、導電性高分子からなる帯電防止膜 6 a の形成が不要になる。ただし、上記発展的製造方法の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜 6 a は必要である。

（2）レーザを使用してレジスト膜を露光する場合

図 1 7 A に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜 6 の形成は不要である。

図 1 7 B に示す位相シフトマスク用ブランクス構造の場合は、導電性高分子からなる帯電防止膜 6 b の形成は不要である。また、この場合には、上記発展的製造方法の場合においても、帯電防止膜 6 の形成は不要である。

（実施の形態 6）

次に、上記実施の形態 1 ～ 実施の形態 5 おける位相シフトマスクにおいて、図 1 8 に示すように、残り欠陥（黒欠陥）5 0 やピンホール欠陥（白欠陥）5 1 が生じた場合の欠陥検査方法および欠陥修正方法について説明する。

まず、製作した位相シフトマスクについて、光透過型欠陥検査装置（K L A 社

製 239HR型)を用いて、チップ比較方式の欠陥検査を行なう。

この欠陥検査装置は、水銀ランプを光源とする光で検査を行なう。

5 検査の結果、パターンがエッチングされるべきところに位相シフト膜が残る残り欠陥と、位相シフト膜が残るべきところがピンホールや欠けの形状でなくなってしまうピンホール欠陥を検出する。

次に、これらの欠陥を修正する。残り欠陥については、従来のフォトマスクで用いられている、YAGレーザによるレーザブロー修正装置を用いて行なう。

また、他の方法として、FIBによるスパッタエッチのガス導入によるアシストエッチによっても除去することができる。

10 また、上記における欠陥検査装置は、水銀ランプを光源とする光で検査を行なっているが、レーザを光源とする光で検査を行なう場合でも同様の方法により残り欠陥の修正を行なうことができる。

次に、ピンホール欠陥については、従来のフォトマスクに用いられている、FIBアシストデポジション方法によるカーボン系膜52のデポジションにより、
15 ピンホール欠陥部分を埋め込む修正を行なう。

このようにして、修正された位相シフトマスクを洗浄した場合においても、カーボン系膜52が剥がれることなく、良好な位相シフトマスクを得ることができる。

次に、上述した位相シフトマスクを用いた露光方法について説明する。

20 この位相シフトマスクを用いた場合、位相シフト膜の膜厚は、表6～表8の膜厚寸法(ds)に示されるように、約680Å～2600Å程度の膜厚で形成されている。このため、従来の位相シフト膜の膜厚よりも約半分程度で形成されているために、図19に示すように、露光光に含まれる斜め成分の露光光に対して、180°の位相差を与えることが可能となる。

25 その結果、図20に示すように、たとえば0.25μmのコンタクトホールを開口しようとした場合、1.2μmの焦点ずれを許容することが可能となる。また、従来用いられているフォトマスクの場合、図21に示すように、同じ0.25μmのコンタクトホールを開口する場合は、0.6μmの焦点ずれしか許容することはできなかった。

さらに、コーヒーレンシが0.3～0.7、好ましくは0.6～0.7の露光装置においては、図22に示すように、焦点深度を従来のフォトマスクに比べて大きく向上させることが可能となる。

5 なお、図20～図22は、5：1の縮小投影露光装置を用いた場合についての結果を示しているが、縮小倍率が4：1，2.5：1の縮小投影露光装置や1：1の投影露光装置を用いても同様の作用効果を得ることができる。また、投影露光装置に限らず、密着露光、プロキシミティ露光を用いても同様の効果を得ることができる。さらに上記露光方法は、g線，i線，KrFレーザ等のいずれを用いても同様の作用効果を得ることができる。

10 以上、この実施の形態における位相シフトマスクを用いた露光方法によれば、露光不良の発生を防止することが可能となるために、半導体装置の製造工程における歩留りの向上を図ることが可能となる。この露光方法は、64M，128M，256M，1GのDRAM、SRAM、フラッシュメモリ、ASIC、マイコン、GaAsなどの半導体装置の製造工程において有効に用いることができ、さらに
15 は単体の半導体デバイスや、液晶ディスプレイの製造工程においても十分用いることが可能となる。

20 なお、今回開示した実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の技術的範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって画定され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

25 以上、この発明に基づいた、位相シフトマスクおよびその製造方法等によれば、ArFレーザ露光波長（193nm）や、KrFレーザ露光波長（248nm）において高い透過率が得られる。また、低欠陥のハーフトーン位相シフトマスクが得られる。これは、LTS方式を採用した低圧スパッタ成膜であるため、活性ガスや反応ガスの密度が低くなるため、スパッタターゲットからスパッタされるモリブデンシリサイドの粒子が、直進性良く基板に到達し、密度の高い膜すなわち屈折率の高い膜が得られる。

また、L/S距離が十分大きいと、反応性ガスがスパッタターゲットに到達する効果が小さくなりターゲットの酸化が少なくなり、マスクのパーティクル、

ピンホールなどの欠陥発生の要因に一つを回避することができる。

また、反応性ガスを多く供給しても、スパッタターゲットに余り到達しないので、基板において十分酸化が行なわれ、高い透過率の膜を得ることが可能になる。

5

産業上の利用可能性

この発明は、位相シフトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型の位相シフトマスクの構造およびその製造方法に関し、ArFレーザまたはKrFレーザに適用可能なハーフトーン型の位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料を用いて提供する。また、この位相シフトマスクに関連して、その位相シフトマスクを得るための製造方法、さらに、位相シフト膜およびその製造方法、位相シフトマスク用ブランクスおよびその製造方法、その位相シフトマスクを用いた露光方法、その位相シフトマスクを用いて製造される半導体装置、その位相シフトマスクの欠陥検査方法、その位相シフトマスクの欠陥修正方法を提供する。

10
15

請求の範囲

1. 位相シフトマスクに用いられる位相シフト膜であって、
当該位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成さ
5 れた膜であることを特徴とする、位相シフト膜。
2. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスと
を、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項1に記載の位相シフト
膜。
3. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入
10 されることを特徴とする、請求項2に記載の位相シフト膜。
4. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、
前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm以上であり、
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、
15 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、
ことを特徴とする、請求項2に記載の位相シフト膜。
5. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスと
を、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項1に記載の位相シフト
膜。
- 20 6. 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項1に
記載の位相シフト膜。
7. 当該位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求
項1に記載の位相シフト膜。
8. 位相シフトマスクに用いられる位相シフト膜の製造方法であって、
25 当該位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて形成し
ることを特徴とする、位相シフト膜の製造方法。
9. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスと
を、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項8に記載の位相シフト
膜の製造方法。

10. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項9に記載の位相シフト膜の製造方法。
11. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、
5 前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm以上であり、
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、
 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、
ことを特徴とする、請求項9に記載の位相シフト膜の製造方法。
12. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項8に記載の位相シフト膜の製造方法。
13. 前記位相シフト膜を形成する工程は、
前記位相シフト膜を形成した後に、 200°C 以上の熱処理を行なう工程をさらに含む、請求項8に記載の位相シフト膜の製造方法。
- 15 14. 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項8に記載の位相シフト膜の製造方法。
15. 透明基板と、この透明基板の上に設けられる位相シフト膜と、を備えた位相シフトマスク用ブランクスであって、
前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスク用ブランクス。
- 20 16. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。
17. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項16に記載の位相シフトマスク用ブランクス。
- 25 18. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、
圧力が、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、
前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm以上であり、
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、

50% ≤ 反応ガス / 不活性ガス ≤ 80%である、

ことを特徴とする、請求項16に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

5 19. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

20. 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

21. 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

10 22. 前記位相シフト膜の上に、金属膜をさらに備える、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

23. 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組み合わせからなる合金膜である、請求項22に記載の位相シフトマスク用ブランク
15 ス。

24. 前記位相シフトマスク用ブランクスは、
前記透明基板の上に、レジスト膜をさらに備える、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

25. 前記位相シフト膜の上にレジスト膜と、
20 前記レジスト膜の上に帯電防止膜と、
をさらに備える、請求項15に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

26. 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項25に記載の位相シフトマスク用ブランクス。

27. 透明基板の上に位相シフト膜形成工程を有する位相シフトマスク用ブ
25 ランクスの製造方法であって、

前記位相シフト膜形成工程は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて位相シフト膜を形成することを特徴とする、位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

28. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガス

とを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

29. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 28 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

30. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、
圧力が、 7.5×10^{-4} Torr 以下、
前記ターゲットと前記基板との距離が、100 mm 以上であり、
前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、

$50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、
ことを特徴とする、請求項 28 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

31. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

32. 前記位相シフトマスク用ブランクスを形成する工程は、
前記位相シフト膜をスパッタリング法を用いて形成した後に、200℃以上の熱処理を行なう工程を含む、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

33. 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

34. 前記位相シフト膜を形成する工程の後に金属膜を形成する工程をさらに含む、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

35. 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組み合わせからなる合金膜である、請求項 34 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

36. 前記位相シフト膜を形成する工程の後にレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜を形成する工程の後に前記レジスト膜の上に帯電防止膜を形成

する工程と、

をさらに含む、請求項 27 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

37. 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項 36 に記載の位相シフトマスク用ブランクスの製造方法。

- 5 38. 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜と、
を備えた位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスク。

- 10 39. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

40. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項 39 に記載の位相シフトマスク。

- 15 41. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、

圧力が、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、

前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm 以上であり、

前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、

$50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、

- 20 ことを特徴とする、請求項 39 に記載の位相シフトマスク。

42. 前記反応性ロングスロースパッタリング装置は、反応ガスと不活性ガスを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

- 25 43. 前記位相シフト膜は、200℃以上の熱処理が施されている、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

44. 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項 38 に記載の位相シフトマスク。

45. 透明基板の上に位相シフト膜を形成する工程と、

前記位相シフト膜の上に所定のパターンを有するレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜をマスクにして前記位相シフト膜のパターニングを行なう工程と、を含む位相シフトマスクの製造方法であって、

5 前記位相シフト膜の形成工程は、反応性ロングスロースパッタリング方法を用いて位相シフト膜を形成する工程を有することを特徴とする、位相シフトマスクの製造方法。

46. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ分離して導入することを特徴とする、請求項45に記載の位相シフトマスクの製造方法。

10 47. 前記反応ガスは基板側へ導入され、前記不活性ガスはターゲット側へ導入されることを特徴とする、請求項46に記載の位相シフトマスクの製造方法。

48. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、

圧力が、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、

前記ターゲットと前記基板との距離が、100mm以上であり、

前記反応ガスと前記不活性ガスとの流量比が、

15 $50\% \leq \text{反応ガス} / \text{不活性ガス} \leq 80\%$ である、

ことを特徴とする、請求項46に記載の位相シフトマスクの製造方法。

49. 前記反応性ロングスロースパッタリング方法は、反応ガスと不活性ガスとを、それぞれ混合して導入することを特徴とする、請求項45に記載の位相シフトマスクの製造方法。

20 50. 前記位相シフト膜を形成する工程は、

前記位相シフト膜を形成した後に、 200°C 以上の熱処理を行なう工程を含む、請求項45に記載の位相シフトマスクの製造方法。

51. 前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる、請求項45に記載の位相シフトマスクの製造方法。

25 52. 前記位相シフト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を形成する工程との間に、金属膜を形成する工程をさらに含む、請求項51に記載の位相シフトマスクの製造方法。

53. 前記金属膜は、モリブデン、クロム、タングステン、タンタル、チタン、シリコン、アルミのいずれかの材料からなる膜、または、これらのいずれかの組

合わせからなる合金膜である、請求項 5 1 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

5 4.. 前記位相シフト膜のパターニングを行なう工程は、

フッ化炭素と酸素との混合ガスを用いてドライエッチング法により行なう工程を含む、請求項 5 2 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

5 5 5. 前記レジスト膜を形成する工程の後に、

前記レジスト膜の上に帯電防止膜を形成する工程をさらに含む、請求項 4 5 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

5 6. 前記帯電防止膜は、導電性の高分子材料からなる、請求項 5 5 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

10 5 7. 前記帯電防止膜は、モリブデン系の金属材料からなる、請求項 5 5 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

5 8. 所定のパターンを有する前記レジスト膜を形成する工程は、前記レジスト膜を露光する工程と、

前記レジスト膜の現像前に前記帯電防止膜を除去する工程と、

15 前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、請求項 5 5 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

5 9. 前記帯電防止膜を除去する工程は、水を用いて前記帯電防止膜を除去することを特徴とする、請求項 5 8 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

20 6 0. パターン形成層の上にレジスト膜を塗布し、所定のパターンを含む位相シフトマスクを用いて、前記レジスト膜を露光する工程を有する、位相シフトマスクを用いた露光方法であって、

前記位相シフトマスクは、透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有し、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、位相シフトマスクを用いた
25 露光方法。

6 1. 位相シフトマスクを用いて製造される、半導体装置であって、

前記位相シフトマスクは、透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であることを特徴とする、半

導体装置。

6 2. . 当該半導体装置は、DRAM, SRAM, フラッシュメモリ、ASIC、マイコンGaAs、または、液晶ディスプレイである、請求項61に記載の半導体装置。

5 6 3. 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜に残り欠陥（黒欠陥）またはピンホール欠陥（白欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥検査方法であって、

10 前記位相シフト膜に対し、水銀ランプ、または、レーザを光源とする光を用いて、チップ比較方式により、欠陥検査を行なうことを特徴とする、位相シフトマスクの欠陥検査方法。

15 6 4. 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜に残り欠陥（黒欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥検査方法であって、

前記位相シフト膜の残り欠陥（黒欠陥）に対して、YAGレーザ、または、FIBによるスパッタエッチングにより残り欠陥の修正を行なうことを特徴とする、欠陥修正方法。

20 6 5. 透明基板と、この透明基板の上に設けられ、所定の露光パターンを有する位相シフト膜とを備え、前記位相シフト膜は、反応性ロングスロースパッタリング装置を用いて形成された膜であり、前記位相シフト膜にピンホール欠陥（白欠陥）が生じた場合の位相シフトマスクの欠陥修正方法であって、

25 前記位相シフト膜に生じたピンホール欠陥（白欠陥）に対して、FIBアシストデポジション方法によるカーボン系膜のデポジションにより、ピンホール欠陥の埋め込み修正を行なうことを特徴とする、欠陥修正方法。

要約書

- 5 ハーフトーン型の位相シフトマスクの形成において、反応ガス導入口 1 4 a と不活性ガス導入口 1 4 b とを備え、それぞれのガスを分離して導入し、反応性ロングスロースパッタリング法を用いて、モリブデンシリサイド系の位相シフト膜を形成する。これにより、A r F レーザまたはK r F レーザに適用可能なハーフトーン型の位相シフトマスクをモリブデンシリサイド系の材料を用いて提供することが可能になる。

FIG. 1

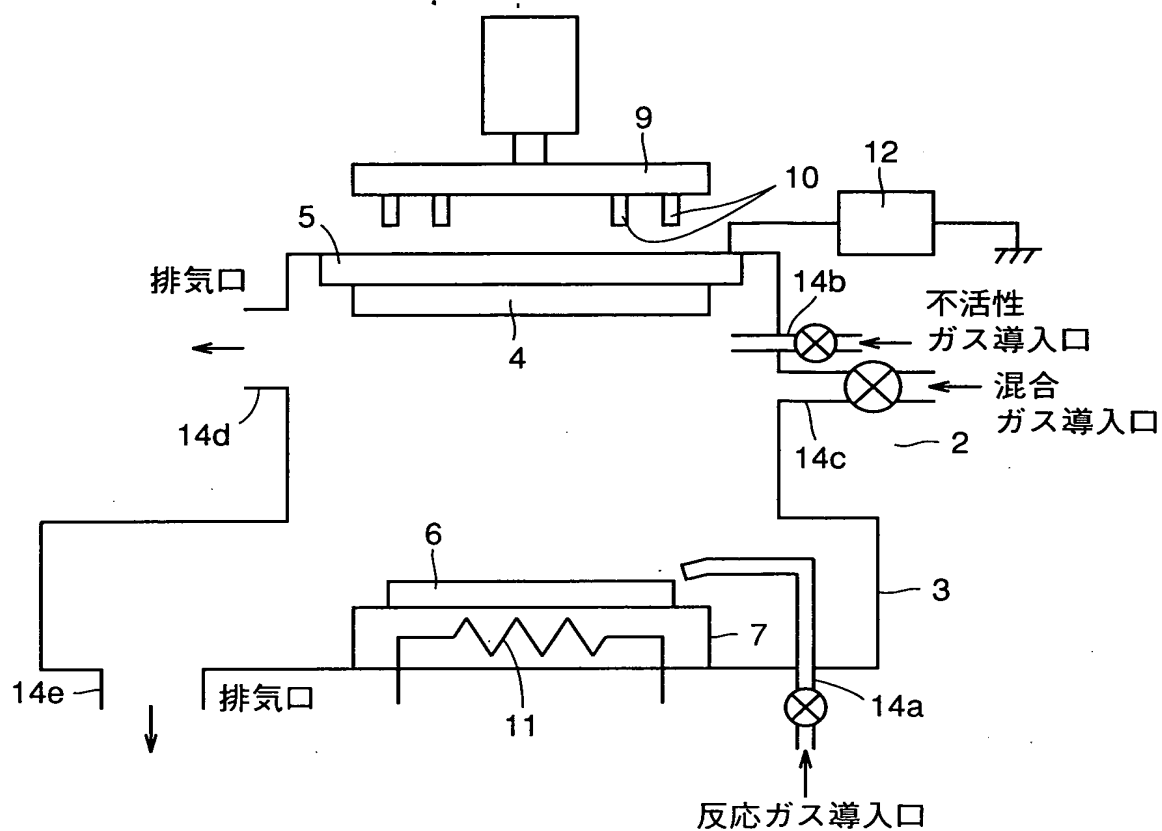


FIG. 2

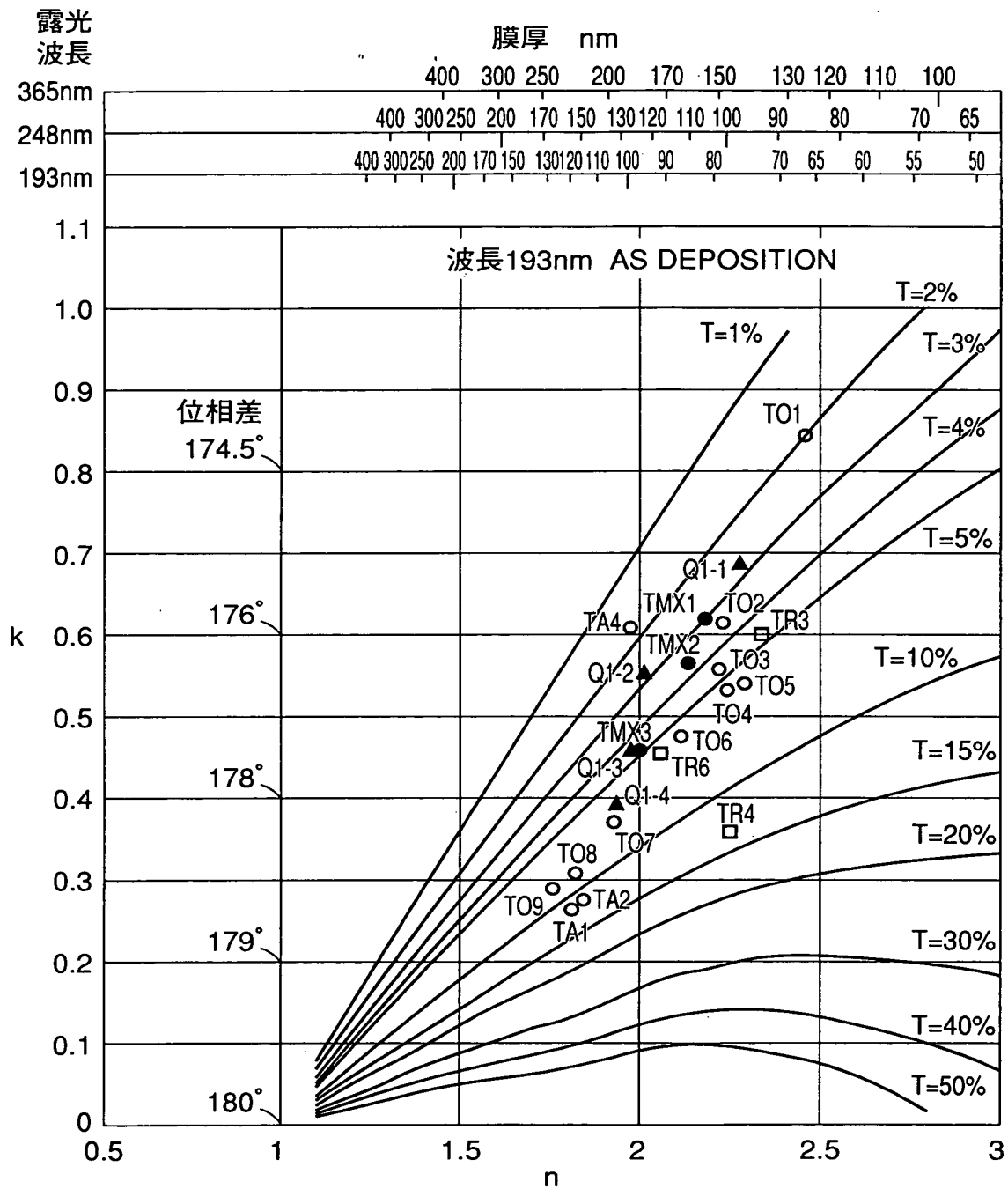


FIG. 3

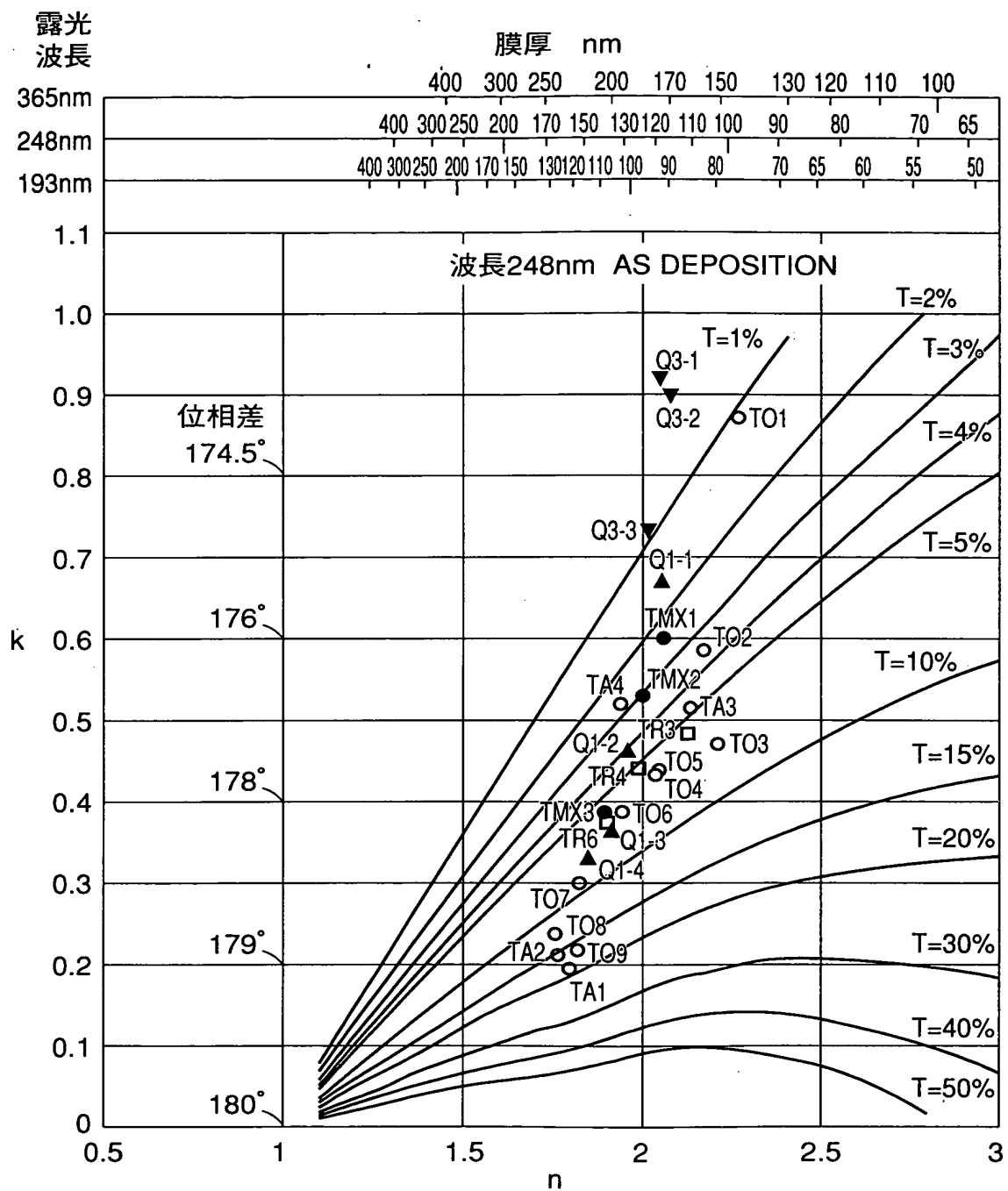


FIG. 4

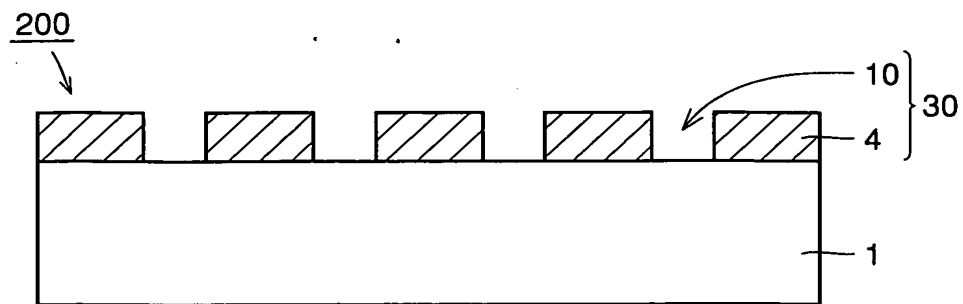


FIG. 5A

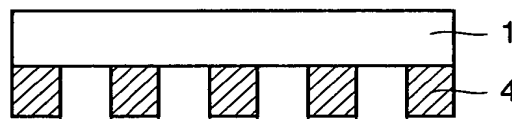


FIG. 5B

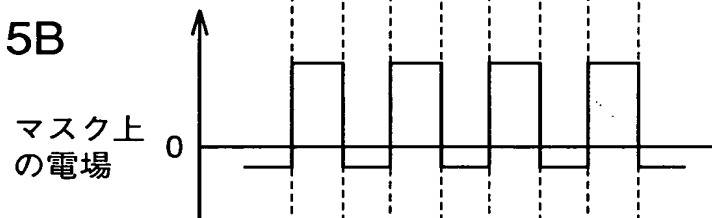


FIG. 5C

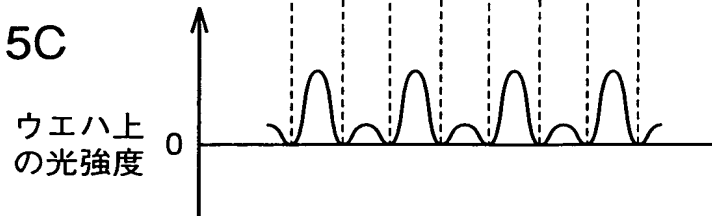


FIG. 6

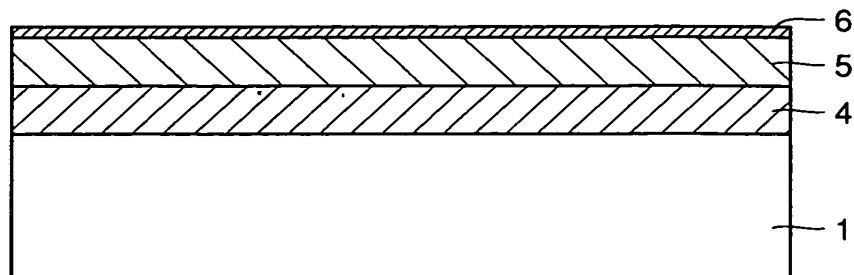


FIG. 7

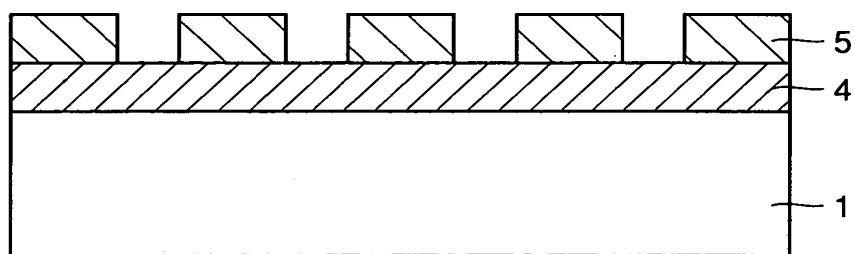


FIG. 8

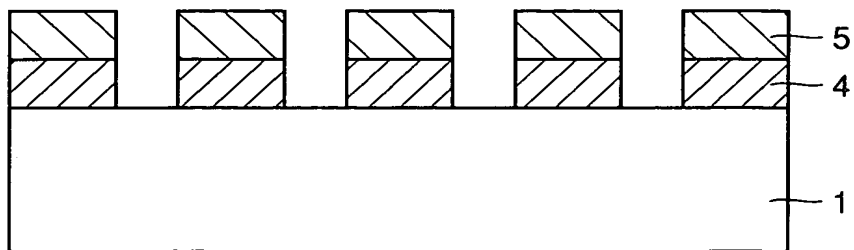


FIG. 9

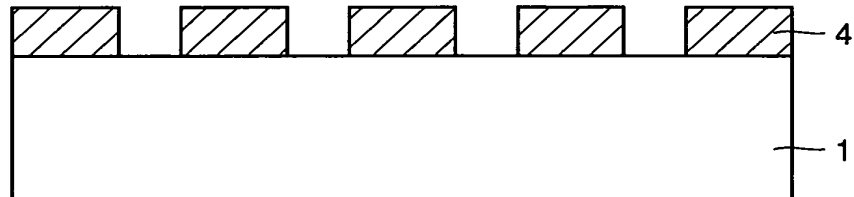


FIG. 10

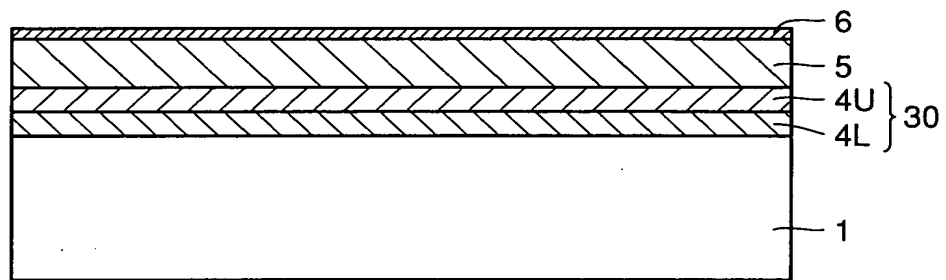


FIG. 11

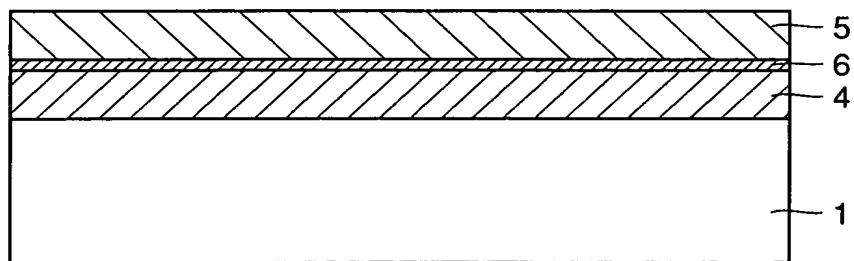


FIG. 12

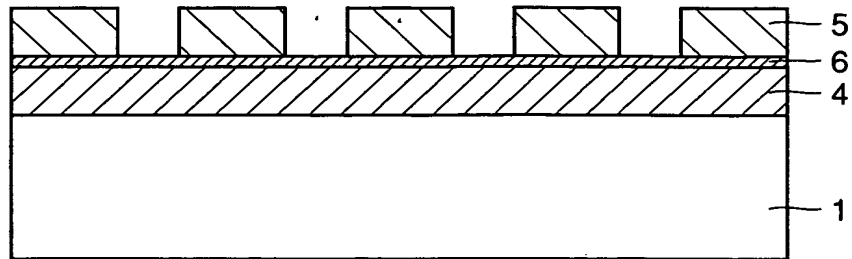


FIG. 13

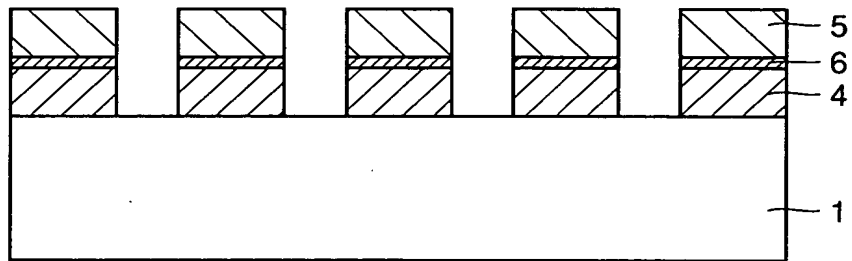


FIG. 14

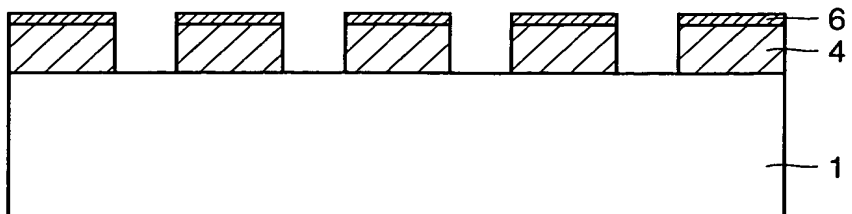


FIG. 15

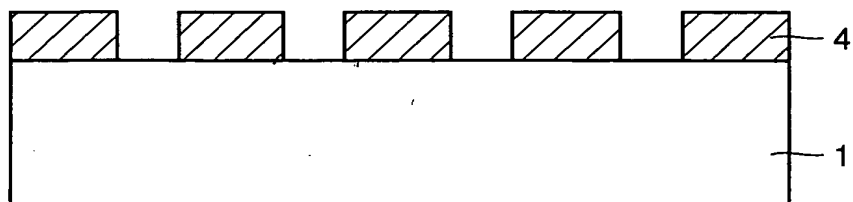


FIG. 16A

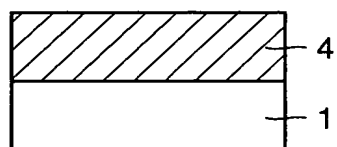


FIG. 16B

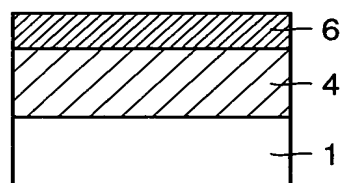


FIG. 17A

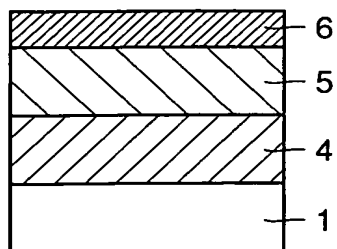


FIG. 17B

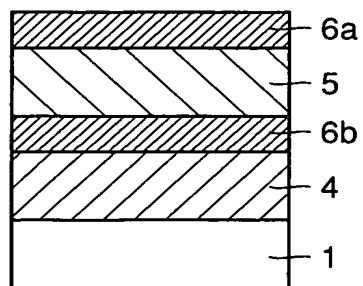


FIG. 18

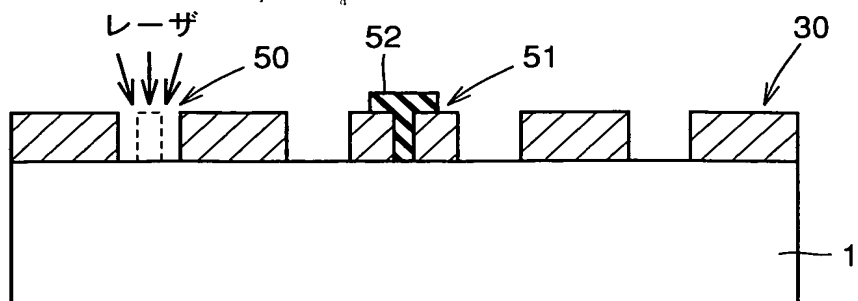


FIG. 19

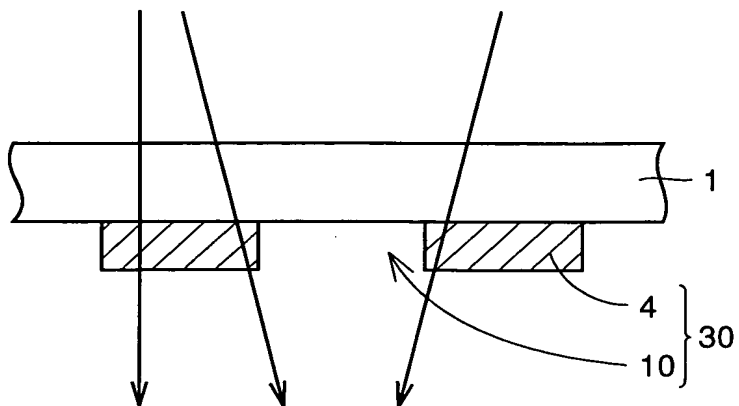


FIG. 20

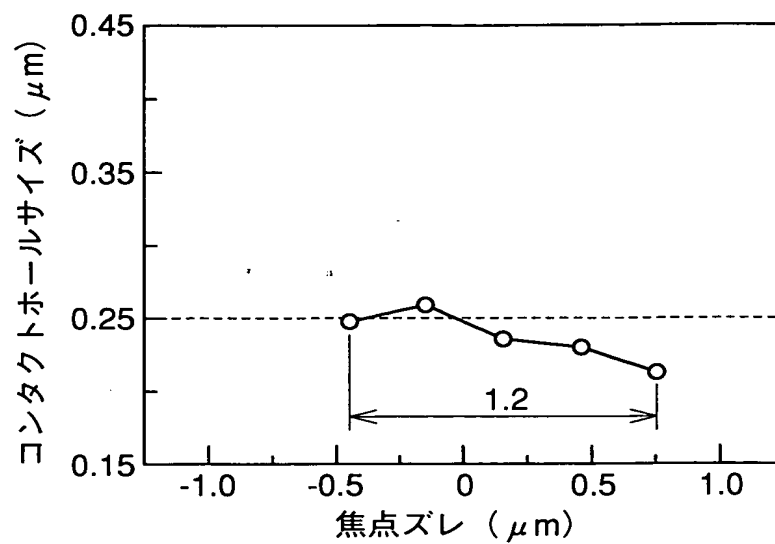


FIG. 21

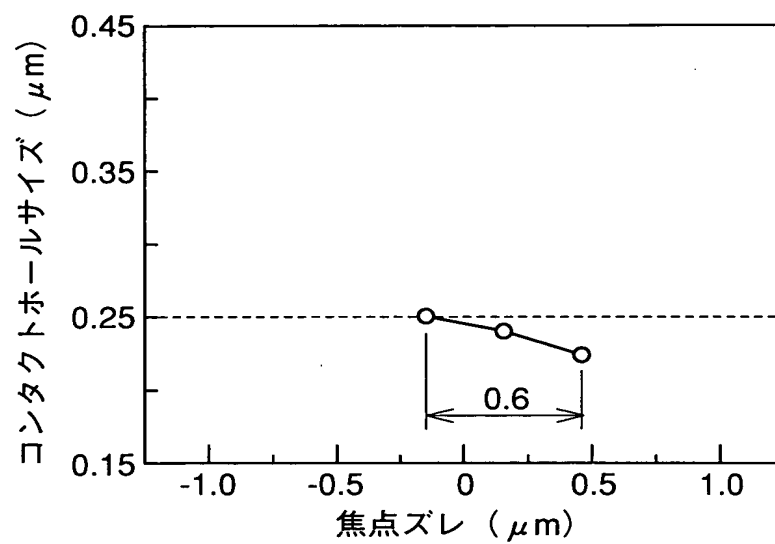


FIG. 22

